

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-261008

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 11-063060

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : IMADA KATSUHIRO  
MATSUNO YOSHINORI  
HAMAMOTO SATORU  
KAWAMA YOSHITATSU

## (54) ROUGHENING METHOD OF SILICON SUBSTRATE SURFACE FOR SOLAR BATTERY

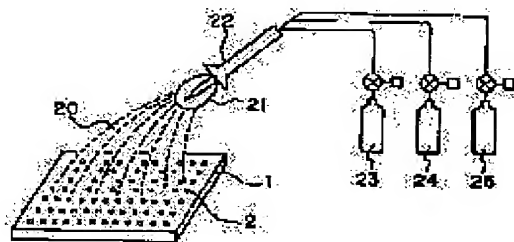
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a roughening method of a silicon substrate surface for a solar battery, which improves the photoelectric conversion characteristic of the solar battery and can easily manufacture the battery at a low cost, and a polycrystalline silicon substrate manufactured by the method.

SOLUTION: The surface of a silicon substrate for a solar battery is roughened by a process which disperses and attaches fine particles 2 for a mask on the whole surface of a polycrystalline silicon substrate 1, a process etching a region of the substrate 1 surface on which region the fine particles 2 do not attach, and a process which eliminates the fine particles 2 left on the substrate 1 surface. The fine particles 2 for a mask are dispersed and attached on the whole surface of the polycrystalline silicon substrate 1, and the surface is etched.

Thereby the region of the substrate surface, on which region the fine particles 2 do not attach, is preferentially etched. When the fine particles left on the mask are eliminated, the parts on which the fine particles 2 have attached become protrusions, and the parts on which the particles have not attacked become recesses. Uniform unevenness is formed on the surface, so that a polycrystalline silicon substrate

having low reflection factor can be produced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-261008

(P2000-261008A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

データベース\* (参考)  
H 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-63060

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 今田 勝大

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 松野 吉徳

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

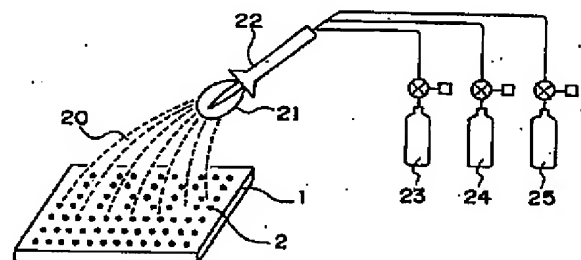
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用シリコン基板の粗面化方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池の光電変換特性を向上させる、製造が容易でかつ安価な太陽電池用シリコン基板の粗面化方法及びその方法により製造される多結晶シリコン基板を提供する。

【解決手段】 多結晶シリコン基板の表面にマスク用微粒子を全面に分散して付着させる工程と、上記基板表面のマスク用微粒子が付着していない領域をエッチングする工程と、残留するマスク用微粒子を上記基板表面から除去する工程とにより太陽電池用シリコン基板を粗面化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板の表面にマスク用微粒子を全面に分散して付着させる工程と、上記基板表面のマスク用微粒子が付着していない領域をエッチングする工程と、残留するマスク用微粒子を上記基板表面から除去する工程とを含む太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 2】 上記マスク用微粒子が主に酸化ケイ素からなり、上記付着させる工程において、気体状のケイ素含有化合物を酸水素炎中に供給して加水分解させ、生成する酸化ケイ素の微粒子を多結晶シリコン基板表面に堆積させる請求項 1 記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 3】 上記付着させる工程において、マスク用微粒子を分散させた溶液に、多結晶シリコン基板と対極とを浸漬し、所定の直流電圧を印加してマスク用微粒子を上記基板の表面に電着させる請求項 1 記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 4】 上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液を多結晶シリコン基板表面にスクリーン印刷し、マスク用微粒子を付着させる請求項 1 記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 5】 上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液を多結晶シリコン基板表面に噴霧して吹き付け、マスク用微粒子を付着させる請求項 1 記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 6】 上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液に多結晶シリコン基板を浸漬し、引き上げてマスク用微粒子を付着させる請求項 1 記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 7】 上記エッチングする工程において、多結晶シリコン基板を揺動せしめてドライエッチングする請求項 1～6 のいずれか一つに記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 8】 マスク用微粒子を全面に分散して付着させ、ドライエッチング後、マスク用微粒子を除去して形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 628 nm における反射率が 25% 以下である太陽電池用多結晶シリコン基板。

【請求項 9】 多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板上に複数の微細開口部を有するマスク用スクリーンを全面に密着して配置し、該スクリーンを介してドライエッチングする太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 10】 多結晶シリコン基板を揺動せしめてドライエッチングする請求項 9 に記載の太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

【請求項 11】 複数の微細開口部を有するマスク用ス

クリーンを全面に密着して配置し、該スクリーンを介してドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 628 nm における反射率が 25% 以下である太陽電池用多結晶シリコン基板。

【請求項 12】 多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングする太陽電池用シリコン基板の粗面化方法。

10 【請求項 13】 多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 628 nm における反射率が 25% 以下である太陽電池用多結晶シリコン基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池用シリコン基板の粗面化方法に関し、さらに詳しくは低反射率で光吸収性に優れる太陽電池用多結晶シリコン基板の粗面化方法及びその方法で得られる太陽電池用多結晶シリコン基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 太陽電池などの光電変換装置では光を効率よく取り込むことが高性能化に必須である。その方法として表面に反射防止膜を形成する方法と表面に微細な凹凸を賦与する方法が用いられる。前者では膜界面での光の干渉効果で吸収する光を増幅し、後者では平坦な表面に比べて入射した光が反射するまでに凹凸で複数回反射するためより多くの光が吸収されることになる。

30 【0003】 単結晶シリコンを用いる太陽電池では、表面に微細な凹凸を賦与する方法として、シリコン基板の表面を適当な濃度、温度の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのアルカリ水溶液で溶かす処理が一般に使われる。単結晶シリコンはアルカリ水溶液に対する溶解速度が結晶方位により異なるため、溶解速度が遅い面が表面に露出する。シリコン (100) 基板を用いた場合、溶解速度が遅い (111) 面が露出して数 100 μm 程度の微細なピラミッド上の凹凸が形成される。この構造は通常テクスチャ構造と呼ばれている。

40 【0004】 しかし多結晶シリコン基板では結晶軸方位がそろっていないため、上記のようなウェットエッチングによる手法では部分的にしかテクスチャ構造が作製できないため、反射率は低減できない。例えば波長 628 nm における反射率は、表面が鏡面研磨されたシリコンでは約 36%、(100) 面のシリコン単結晶基板をウェットエッチングした場合約 15% であるのに対し、多結晶シリコン基板をウェットエッチングした場合では 27～30% 程度である。

【0005】 そこで、従来のウェットエッチングに変えて、機械加工、フォトリソグラフィーそして反応性イオンエッチング等の方法を用い、多結晶シリコン基板の表

面に均一に凹凸を形成する方法が検討されている。例えばTechnical Digest of the International PVSEC-9(1996年)p.99には機械的にV字型溝を形成して凹凸を形成し、太陽電池を作製した例が報告されている(図10)。ここで、101は基板、102はテーブル、103はブレードそして104は冷却水である。エッジがV字型のブレード103を、基板101表面に押し当てて走引させることで深さ70 $\mu$ mのV字型溝を形成している。そして、機械加工によるダメージ層の除去のため酸を用いてエッチングを行っている。

【0006】また、Technical Digest of the International PVSEC-7(1993年)p.99にはフォトリソグラフィでパターン加工したシリコン窒化膜をマスクとして水酸化ナトリウム水溶液でシリコンをエッチングする方法で35 $\mu$ mサイズの凹みを形成した例が報告されている。

【0007】また、Technical Digest of the International PVSEC-9(1996年)p.109には反応性イオンエッチング(以下、RIEと略す)で微細な凹凸を形成した例が報告されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0008】しかしながら、機械加工による場合、V字型のブレードは磨耗し易いため、頻繁な交換が必要となり製造コストが高くなるという問題がある。また、フォトリソグラフィを用いる場合、工程が複雑となり製造コストを上昇させる。また、RIEを用いると低反射率の基板が得られる一方、その反応条件の制御が困難で量産が容易でないという問題がある。さらにRIEを用いた場合、基板表面に針状のブラックシリコンが生成し易いため、その上に形成するN<sup>+</sup>拡散層との接合部が破損し易く、太陽電池の光電変換特性が低下するという問題もある。

【0009】本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、太陽電池の光電変換特性を向上させる、製造が容易でかつ安価な太陽電池用シリコン基板の粗面化方法及びその方法により製造される多結晶シリコン基板を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1に記載の発明は、多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板の表面にマスク用微粒子を全面に分散して付着させる工程と、上記基板表面のマスク用微粒子が付着していない領域をエッチングする工程と、残留するマスク用微粒子を上記基板表面から除去する工程とを含む太陽電池用シリコン基板の粗面化方法である。

【0011】マスク用微粒子を多結晶シリコン基板の全面に分散して付着させ、エッチングすることにより、基板表面のマスク用微粒子の付着していない領域が優先的にエッチングされる。そのため、残留マスク用微粒子を除去すると、マスク用微粒子の付着していた部分が凸部、付着していない部分が凹部となり、表面に均一な凹凸が賦与され、低反射率の多結晶シリコン基板を作製できる。また、マスク用微粒子が付着していた凸部は平坦な形状となり、十分な強度のN<sup>+</sup>拡散層が形成され、太陽電池の光電変換特性を向上させることができる。また、マスク用微粒子を付着させるに際して、フォトリソグラフィのような複雑な工程を必要とせず、また機械加工を必要としないことから、より安価な粗面化方法を提供できる。

【0012】上記粗面化方法に用いるマスク用微粒子は、シリコンよりエッチングされにくい物質からなるものであれば良く、例えば、アクリル系や合成ゴム系のレジスト用樹脂からなる粒子、酸化ケイ素やアルミナ等の酸化物セラミックス粒子、SiCやBN等の非酸化物セラミックス粒子を用いることができる。また、マスク用微粒子の大きさは、0.5 $\mu$ m~30 $\mu$ mが好ましい。この範囲であれば、微細な凹凸が形成でき、さらに光の波長以上の凹凸高さが得られるため、反射率を一層低減させることができる。

【0013】また、請求項2に記載の発明は、上記マスク用微粒子として主に酸化ケイ素からなる粒子を用い、以下の方法で酸化ケイ素を基板表面に付着させることを特徴とする。すなわち、気体状のケイ素含有化合物を酸水素炎中に供給して加水分解させ、生成する酸化ケイ素の微粒子を多結晶シリコン基板表面に堆積させる。付着物が高温の酸化ケイ素粒子であるため、基板に対して高い付着力が得られ、エッチング初期においても、基板表面から酸化ケイ素粒子が剥離することがない。また得られる酸化ケイ素が高純度であるため、粗面化処理時ににおいて、基板への不純物の混入を抑制できる。

【0014】また、請求項3に記載の発明は、上記付着させる工程において、マスク用微粒子を分散させた溶液に、多結晶シリコン基板と対極とを浸漬し、所定の直流電圧を印加してマスク用微粒子を上記基板の表面に電着させる方法を用いることを特徴とする。電解液中でプラス又はマイナスの電荷を有するマスク用微粒子を用い、マスク用微粒子と反対電荷を有するように多結晶シリコン基板の極性を設定し、直流電圧を印加することにより、電気泳動させてマスク用微粒子を基板表面に短時間で均一に電着させることができる。

【0015】また、請求項4に記載の発明は、上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液を多結晶シリコン基板表面にスクリーン印刷し、溶媒を除去することによりマスク用微粒子を付着させることを特徴とする。上記スクリーンの開口部を通過させることによ

り、より大きさの揃ったマスク用微粒子を、基板表面に規則的に点在させて付着させることができる。

【0016】また、請求項5に記載の発明は、上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液を多結晶シリコン基板表面に噴霧して溶媒を除去することにより、マスク用微粒子を付着させることを特徴とする。簡単な装置を用い均一な大きさの液滴を発生させることにより、短時間でマスク用微粒子を基板表面に分散させた状態で付着させることができる。

【0017】また、請求項6に記載の発明は、上記付着させる工程において、マスク用微粒子を含む溶液に多結晶シリコン基板を浸漬し、引き上げ、溶媒を除去してマスク用微粒子を付着させることを特徴とする。簡単な操作により短時間で、マスク用微粒子を分散させた状態で付着させることができる。

【0018】また、請求項7に記載の発明は、マスク用微粒子を付着させた多結晶シリコン基板をエッチングする工程において、基板を揺動せしめてドライエッチングすることを特徴とする。

【0019】請求項8に記載の発明は、マスク用微粒子を全面に分散して付着させ、ドライエッチング後、マスク用微粒子を除去して形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長628nmにおける反射率が25%以下の太陽電池用多結晶シリコン基板である。

【0020】請求項9に記載の発明は、多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板上に複数の微細開口部を有するマスク用スクリーンを全面に密着して配置し、そのスクリーンを介してドライエッチングする太陽電池用シリコン基板の粗面化方法である。

【0021】また、請求項10に記載の発明は、請求項9の発明において、多結晶シリコン基板を揺動せしめてドライエッチングすることを特徴とする。

【0022】請求項11に記載の発明は、複数の微細開口部を有するスクリーンを全面に密着して配置し、該スクリーンを介してドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長628nmにおける反射率が25%以下である太陽電池用多結晶シリコン基板である。

【0023】請求項12に記載の発明は、多結晶シリコン基板の表面に微細な凹凸を賦与する太陽電池用シリコン基板の粗面化方法であって、多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングする太陽電池用シリコン基板の粗面化方法である。

【0024】請求項13に記載の発明は、多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長628nmにおける反射率が25%以下である太陽電池用多結晶シリコン基板である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

実施の形態1. 図1は、本実施の形態1に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。酸素23と水素24をバーナー22へ供給し、酸素素炎21を発生させ、アルゴンガスをキャリアガスとして、気体状のケイ素含有化合物25を酸素素炎21の中へ供給する。そこで、ケイ素含有化合物は加水分解し、酸化ケイ素粒子20が生成する。生成した酸化ケイ素粒子20は基板1上に堆積して、マスク用微粒子2となる。そして、その基板1を、堆積した酸化ケイ素粒子20の厚さに応じて所定時間エッチングし、基板1の表面に凹凸を賦与する。次に、残留するマスク用微粒子2をエッチングにより除去することにより、粗面化した多結晶シリコン基板を得る。

【0026】酸化ケイ素の原料となるケイ素含有化合物としては、 $\text{SiCl}_4$ 、又はテトラエトキシシラン等のシリコンアルコキシドを用いることができる。原料の供給速度等を変化させることにより、0.1 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ の粒径の酸化ケイ素粒子を作製できる。

【0027】また、エッチングには、ウェットエッチング及びドライエッチングのいずれを用いても良い。ウェットエッチングには、フッ酸、硝酸そして水を混合した混酸、または水酸化ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。また、ドライエッチングには、フッ素ガスあるいは塩素ガスを用いるRIEを用いることが好ましい。

【0028】なお、上記ドライエッチングは、基板1を揺動しながら行くと、基板の反射率をより低下させる効果が得られる。図2は、その場合のエッチング工程を示す模式図である。6はドライエッチング装置であり、マスク用微粒子2が付着した基板1は、基板の傾きと位置を規定するストッパー8を有するRF電極7の上に設置される。RF電極7は高周波電源11に接続されている。14はエッチング用の反応ガスであり、ノズルを兼ねるアース電極9からエッチングガスが基板1に向かって放出される。基板1のマスク用微粒子2の付着していない裏面にヘリウムガス13を断続的に吹き付け、RF電極7に対して少し傾くように揺動させて、エッチングを行う。ヘリウムガス13はRF電極7の中心以外の数カ所に設けられた穴から噴出すようにし、その噴出穴10はバルブ12により頻繁に切替える。ここで、RF電極7と基板1との角度が20度以下となるように揺動させることが好ましい。

【0029】図3に基板を揺動しない場合(a)と揺動した場合(b)の基板の模式断面図を示す。揺動しない場合には、エッチングされた部分の側面が垂直に近いのに対し、揺動した場合は側面は70度〜80度の角度のテーパを有していた。揺動した場合、エッチングされた部分の底面の面積が減少したため、反射率が減ったと考えられる。

【0030】また、上記の基板背面からガスを吹き付ける方法以外に、機械的に電極ステージを揺動しても、また反応ガスを導入するノズルを揺動する方法を用いても上記と同様な効果が得られる。

【0031】上記の残留した酸化ケイ素粒子は、フッ酸を用いるウェットエッチングにより除去しても良く、又は上記の混酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いるウェットエッチング又はドライエッチングを用いて除去しても良い。

【0032】本実施の形態1では、気体状で供給したケイ素含有化合物を酸水素炎中で加水分解させることにより、粒径が均一かつ小さい酸化ケイ素粒子を生成させることができ、また生成直後の高温状態の酸化ケイ素粒子を基板表面に付着させることができる。そのため、マスク用微粒子の大きさが均一となり、さらに基板に対する付着力が大きいため、エッチング時においても容易に剥離しないという効果が得られる。したがって、基板表面に均一で微細な凹凸を賦与できる。

【0033】実施の形態2、図4は、本実施の形態2に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。基板1と対極17は、所定間隔を介して対向するようにマスク用微粒子を分散させた電解液16に浸漬され、直流電源19に接続されている。そして、18は電解槽である。ここで、溶液中のマスク用微粒子がプラス又はマイナスの電荷を有するかに応じて、基板1をそれぞれ負極そして正極とする。そして、所定の直流電圧を所定時間印加することにより、マスク用微粒子を電気泳動により基板1上に電着させる。マスク用微粒子を電着させた基板1は実施の形態1と同様の方法を用いて、エッチングそして残留するマスク用微粒子の除去を行い、粗面化した多結晶シリコン基板を得る。

【0034】本実施の形態2に用いるマスク用微粒子としては、溶液中において、電荷を有するものであれば良く、酸化ケイ素やアルミナ等の酸化物セラミックスからなる粒子が好ましい。また、電解液には、炭素数1~4の低級アルコール単独又は酢酸エステルとの混合溶媒に電解質としてアンモニア水又は有機アンモニウム塩を添加したものをを用いることが好ましい。

【0035】また、マスク用微粒子を電着後、溶媒除去及び基板とマスク用微粒子との付着力を高めるために、加熱処理を行うことが好ましい。加熱温度は、80℃~150℃が好ましい。

【0036】本実施の形態2によれば、溶液中においてはマスク用微粒子同志は同種電荷を有するためその電氣的反発力により凝集が抑制され分散した状態で存在している。そのため、基板に電着しても分散状態が維持され、エッチングにより均一な凹凸が基板表面に形成される。

【0037】実施の形態3、図5は、本実施の形態3に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。基

板1表面全面に密着させてスクリーン5を配置し、マスク用微粒子を含む溶液3をその上にスクリーン印刷する(a)。そしてスクリーン5を除去して、マスク用微粒子2が所定間隔で点在しパターンニングされた基板1を得る(b)。この基板を実施の形態1と同様の方法を用いてエッチングそして残留するマスク用微粒子の除去を行い、粗面化した多結晶シリコン基板を得る。

【0038】上記スクリーンは、フッ素ガス等を用いたRIE等によってもエッチングされにくいものであれば良く、ステンレス製やフッ素樹脂製のスクリーンが好ましい。また、スクリーンの開口部の大きさは、1μmから50μmが好ましい。

【0039】また、マスク用微粒子を含む溶液は、マスク用微粒子をメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、アセトン、MEK等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、キシレン等に溶解又は分散させて調製したものをを用いることができる。

【0040】本実施の形態3によれば、マスク用微粒子を含む溶液を基板上にスクリーン印刷することにより、所定間隔を置き点在するマスク用微粒子パターンを容易に作製することができるため、エッチングにより均一な凹凸が基板表面に形成される。

【0041】実施の形態4、図6は、本実施の形態4に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。マスク用微粒子を含む溶液3を噴霧装置4により基板1表面に噴霧して吹き付け、溶媒を除去してマスク用微粒子2を付着させる。マスク用微粒子に樹脂を用いた場合、樹脂の付着量と反射率との間には図7の関係があることから、樹脂を付着させすぎないことが重要である。次に、この基板を実施の形態1と同様の方法を用いてエッチングそして残留するマスク用微粒子の除去を行い、粗面化した多結晶シリコン基板を得る。なお、実施の形態2と同様な条件で、マスク用微粒子を付着させた後、基板を加熱処理しても良い。また、溶液は実施の形態3と同様にして調製したものをを用いることができる。

【0042】本実施の形態4によれば、マスク用微粒子を含む溶液を微小な液滴の状態では基板表面に吹き付けることにより、マスク用微粒子を基板表面に容易に分散させることができるため、続くエッチングにより均一な凹凸を基板表面に形成することができる。

【0043】実施の形態5、多結晶シリコン基板をマスク用微粒子を含む溶液に所定時間浸漬し、溶液から引き上げる以外は、実施の形態1と同様の方法を用いてエッチングそして残留するマスク用微粒子の除去を行い、粗面化した多結晶シリコン基板を得る。溶液は、マスク用微粒子が溶解したものをを用いても、懸濁分散したものをを用いても良い。懸濁分散したものをを用いる場合、基板を容器の底に置き、その容器に懸濁溶液を入れてマスク用



微粒子を沈降させて基板上に堆積させた後、溶液から引き上げることが好ましい。また、溶液は実施の形態3と同様に調製したものをを用いることができる。

【0044】本実施の形態5によれば、マスク用微粒子を基板表面に容易に分散させることができるため、続くエッチングにより均一な凹凸を基板表面に形成することができる。

【0045】実施の形態6、図8は、本実施の形態6に係る粗面化方法を示す模式図である。6のドライエッチング装置はR I E装置であり、基板1は高周波電源11に接続されたR F電極7上に設置され、基板1の全面に密着してマスク用スクリーン15が配置されている。14は、 $C_4F_8$ ガス、フッ素ガス又は塩素ガス等のエッチング用の反応ガスである。エッチングガスは、ノズルを兼ねるアース電極9から放出され、マスク用スクリーン15を介して基板1の表面をエッチングする。上記マスク用スクリーン15には、実施の形態3に用いたと同様なスクリーンを用いることができる。

【0046】本実施の形態6によれば、基板上にマスク用スクリーンを配置してR I Eを行うことにより、均一な凹凸が得られるだけでなく、その上に形成されるN<sup>+</sup>拡散層は十分な強度が得られる。これは、マスク用スクリーンなしの場合に比べ針状のブラックシリコンの発生が抑制されるためと考えられる。

【0047】実施の形態7、図9は、本実施の形態7に係る粗面化方法を示す模式図である。機械加工により粗切断した基板1をR F電極7上に設置した以外は、実施の形態6と同様の方法でR I Eによるエッチングを行う。

【0048】機械加工により粗切断した基板は、凹部や凸部の形状が不定形で凹凸の高さが不均一ではあるが、凹凸が比較的均一に分布しており、比較的低い反射率を示す。しかし、切断時の損傷を除くため、従来水酸化ナトリウム水溶液でエッチングしており、その結果基板表面が平滑になり反射率は高くなっていた。本実施の形態7によれば、粗切断した基板の反射率を高くすることなく、切断時の損傷を除去できるため、太陽電池の光電変換特性を向上できる。粗切断した基板をR I Eでエッチングすることにより、凹凸が比較的均一に分布している粗切断基板の特性を生かしながら、凹凸部の形状を均一化でき、さらに凹凸を微細にできるためと考えられる。

【0049】以下、実施例を用いて、本発明を詳細に説明する。

【実施例】実施例1、酸化ケイ素原料としてSiCl<sub>4</sub>を用い、アルゴンガスをキャリアガスとしてSiCl<sub>4</sub>を酸水素炎バーナーへ供給し、火炎中にて加水分解して粉末状の酸化ケイ素粒子を作製し、表面が平滑な多結晶シリコン基板(100mm角、厚み0.4mm)へ吹き付けて堆積させた。得られた酸化ケイ素粒子の直径は約3μmであった。この基板を混酸中でエッチングした

後、残留した酸化ケイ素粒子をフッ酸で除去した。得られた多結晶シリコン基板の波長628nmにおける反射率は17%であった。

【0050】実施例2、イソプロピルアルコールと酢酸エチルを500mlずつ等量混合した溶液に粒径約9μmのガラス微粒子20gを加え、アンモニア水3mlを添加し攪拌して懸濁分散液を調製した。この分散液に実施例1と同様の多結晶シリコン基板と対極を数cmの間隔をあけて浸漬し、50~100Vの直流電圧を数分間印加した。シリコン基板を徐々に引き上げた後、数分間100℃で加熱した。これを水酸化ナトリウム水溶液でエッチングした。波長628nmの反射率は約20%であった。

【0051】実施例3、合成ゴム系のレジスト樹脂をキシレンに溶解させた樹脂溶液を調製し、ステンレス線幅約20μm、開口部サイズ約30μm、網厚約25μmのスクリーンメッシュを介して実施例1と同様の多結晶シリコン基板に樹脂溶液をスクリーン印刷した。そして、基板を100℃で数分間加熱処理した。基板を顕微鏡で観察すると、付着した樹脂の大きさは約30μmであった。この基板を13.56MHzの高周波の平行平板型R I E装置を用い塩素ガスでドライエッチングした。処理条件はガス圧約30mTorr、高周波の密度約0.5W/cm<sup>2</sup>、エッチングの深さを約3μmとした。次に、酸素ガスを用い、樹脂を酸素プラズマで除去した。波長628nmの反射率は23%であった。

【0052】実施例4、合成ゴム系のレジスト樹脂をキシレンに溶解させた樹脂溶液を調製し、実施例1と同様の多結晶シリコン基板(100mm角、厚み0.4mm)の片面に樹脂溶液をスプレーで吹き付けた以外は、実施例3と同様の方法で行った。波長628nmの反射率は約20%であった。なお、樹脂を付着させた基板を顕微鏡で観察すると、付着した樹脂の大きさは1μm~30μmの円形状であった。

【0053】実施例5、平均粒子径4μmの市販の試薬酸化ケイ素粒子を約1wt%の水ガラス(Na<sub>2</sub>O・xSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O(x=2~4))中に攪拌分散させた懸濁液を調製した。実施例1と同様の多結晶シリコン基板を入れた容器に酢酸バリウム0.05wt%溶液を入れ、次いで前記懸濁液を入れた後約30分静置し、酸化ケイ素粒子を基板上に堆積させた。上澄み液を取り除き、基板を取り出し、水で洗浄後、乾燥した。酸化ケイ素粒子を付着させた基板を実施例3と同様の方法によりドライエッチングした後、残留した酸化ケイ素粒子をフッ酸で除去した。波長628nmの反射率は約24%であった。

【0054】実施例6、実施例1と同様の多結晶シリコン基板を用い、その片面に約60μmのピッチで約30μmの開口部を有するステンレスメッシュを密着させ、フッ素系ガスをを用い実施例3のR I E装置でドライエッ



チングを行った。この基板の断面を顕微鏡で観察すると、深さ約 $5\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ のピッチで約 $30\mu\text{m}$ 幅の凹部が形成されていた。そして波長 $628\text{nm}$ の反射率は $2.4\%$ であった。

【0055】実施例7. ワイヤソーで多結晶シリコン基板を粗切断した。この基板の表面粗さは約 $5\mu\text{m}$ で、反射率は $2.2\%$ であった。この基板の両面を実施例3のRIE装置を用い、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガスのプラズマ中で約2時間ドライエッチングした。エッチングされた厚みは約 $10\sim 20\mu\text{m}$ であり、表面粗さは少し減少し約 $4\mu\text{m}$ となった。ドライエッチング後の波長 $628\text{nm}$ の反射率は $2.3\%$ であった。粗切断後の基板及びドライエッチング後の基板を用いて太陽電池を形成した結果、変換効率はそれぞれ $7.5\%$ 、 $12.6\%$ であった。反射率に差が小さいのに比べて変換効率の差が大きいのは、粗切断後の基板表面に機械的加工ダメージがあるためと考えられる。

【0056】実施例8. 実施例4の方法により、レジスト樹脂をスプレーで塗布した多結晶シリコン基板2枚を実施例3と同様の方法によりエッチングした。2枚のうち一方は基板を固定したままエッチングし、他方は基板背面からヘリウムを断続的に吹き付け、電極ステージに対して数度程度傾くように揺動してエッチングした。波長 $628\text{nm}$ の反射率は固定した場合 $20\%$ 、一方揺動した場合 $19\%$ であった。

【0057】比較例. 実施例1と同様の多結晶シリコン基板を用い、水酸化ナトリウム水溶液でエッチングした。波長 $628\text{nm}$ の反射率は $2.8\%$ であった。

【0058】

【発明の効果】以上のように、請求項1に記載の発明によれば、多結晶シリコン基板の表面にマスク用微粒子を全面に分散して付着させる工程と、基板表面のマスク用微粒子が付着していない領域をエッチングする工程と、残留するマスク用微粒子を上記基板表面から除去する工程とを含む粗面化方法であって、基板表面に微細な凹凸を賦与し、太陽電池の光電変換特性を向上させる製造が容易で安価な太陽電池用シリコン基板の粗面化方法を提供できる。

【0059】また、請求項2に記載の発明によれば、不純物の少ない酸化ケイ素からなるマスク用微粒子を短時間で調製でき、また基板との密着性を高めることができるため、微細な凹凸を有し不純物の少ない基板を容易に作製できる。

【0060】また、請求項3に記載の発明によれば、電着によりマスク用微粒子を短時間で均一に基板上に分散させて付着させることができ、微細な凹凸を有する基板を容易に作製できる。

【0061】また、請求項4に記載の発明によれば、マスク用微粒子を基板表面にスクリーン印刷することにより、マスク用微粒子を基板表面に所定間隔に点在させて

付着させることができ、微細な凹凸を有する基板を容易に作製できる。

【0062】また、請求項5に記載の発明によれば、マスク用微粒子を微小な液滴の状態で基板に吹き付けることにより、マスク用微粒子を分散した状態で基板に付着させることができ、微細な凹凸を有する基板を容易に作製できる。

【0063】また、請求項6に記載の発明によれば、マスク用微粒子を含む溶液に基板を浸漬することにより、マスク用微粒子を分散した状態で基板に付着させることができ、微細な凹凸を有する基板を容易に作製できる。

【0064】また、請求項7に記載の発明によれば、マスク用微粒子を付着させた基板をエッチングさせるに際し、基板を揺動させてドライエッチングすることにより、より基板の反射率を低減することができる。

【0065】また、請求項8に記載の発明によれば、マスク用微粒子を全面に分散して付着させ、ドライエッチング後、マスク用微粒子を除去して形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 $628\text{nm}$ における反射率が $2.5\%$ 以下である太陽電池用多結晶シリコン基板を提供できる。

【0066】また、請求項9に記載の発明によれば、多結晶シリコン基板上に複数の微細開口部を有するマスク用スクリーンを全面に密着して配置し、そのスクリーンを介してドライエッチングすることにより、基板表面に微細な凹凸を賦与し、太陽電池の光電変換特性を向上させる製造が容易で安価な太陽電池用シリコン基板の粗面化方法を提供できる。

【0067】また、請求項10に記載の発明によれば、請求項9の発明において、基板を揺動させてドライエッチングすることにより、より基板の反射率を低減することができる。

【0068】また、請求項11に記載の発明によれば、複数の微細開口部を有するマスク用スクリーンを全面に密着して配置し、そのスクリーンを介してドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 $628\text{nm}$ における反射率が $2.5\%$ 以下の太陽電池用多結晶シリコン基板を提供できる。

【0069】また、請求項12に記載の発明によれば、多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングすることにより、基板表面に微細な凹凸を賦与し、太陽電池の光電変換特性を向上させる製造が容易で安価な太陽電池用シリコン基板の粗面化方法を提供できる。

【0070】また、請求項13に記載の発明によれば、多結晶シリコン基板を機械加工により粗切断し、ドライエッチングして形成された微細凹凸形状の表面を有し、波長 $628\text{nm}$ における反射率が $2.5\%$ 以下の太陽電池用多結晶シリコン基板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

13

【図1】 本発明の実施の形態1に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係るエッチング工程を示す模式図である。

【図3】 本発明の実施の形態1に係るエッチング工程終了後の基板の構造を示す模式断面図である。aは、基板を固定してエッチングした場合、bは基板を揺動しながらエッチングした場合である。

【図4】 本発明の実施の形態2に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。

【図5】 本発明の実施の形態3に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。

【図6】 本発明の実施の形態4に係るマスク用微粒子の付着工程を示す模式図である。

【図7】 本発明の実施の形態4に係るマスク用微粒子の付着工程において、樹脂の付着量と反射率の関係を示すグラフである。

\*

14

\*【図8】 本発明の実施の形態5に係る粗面化方法を示す模式図である。

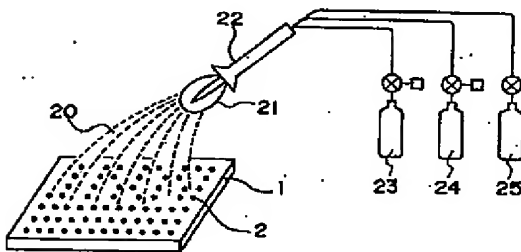
【図9】 本発明の実施の形態6に係る粗面化方法を示す模式図である。

【図10】 従来の粗面化方法を示す模式図である。

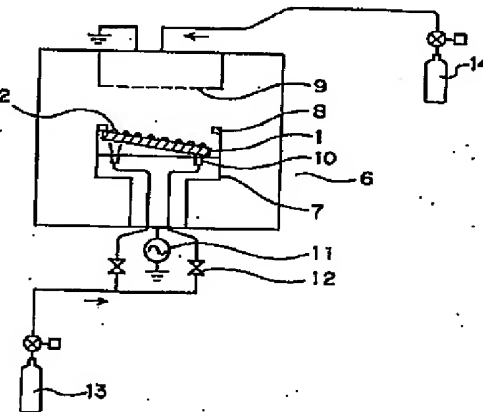
【符号の説明】

1 多結晶シリコン基板、2 マスク用微粒子、3 マスク用微粒子を含む溶液、4 噴霧装置、5 スクリーン、6 ドライエッチング装置、7 RF電極、8 ストップパー、9 アース電極、10 揺動ガス用噴出し穴、11 高周波電源、12 揺動ガス用切替えバルブ、13 ヘリウムガス、14 反応ガス、15 メッシュ、16 電解液、17 対極、18 電解槽、19 直流電源、20 酸化ケイ素粒子、21 酸水素炎、22 バーナー、23 酸素ガス、24 水素ガス、25  $\text{SiCl}_4$ ガス。

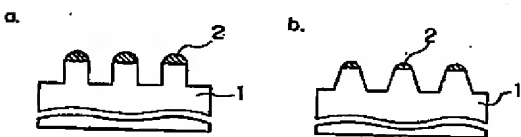
【図1】



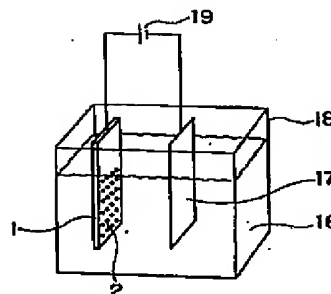
【図2】



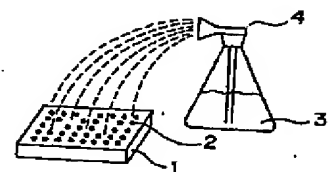
【図3】



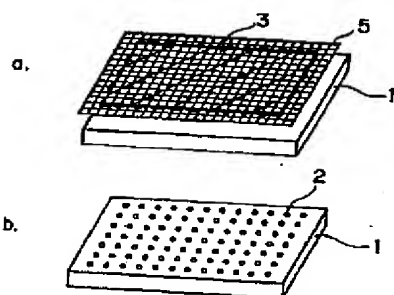
【図4】



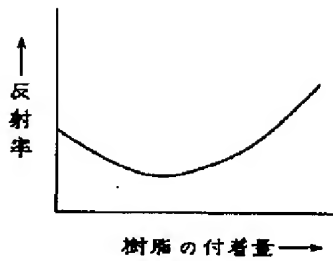
【図6】



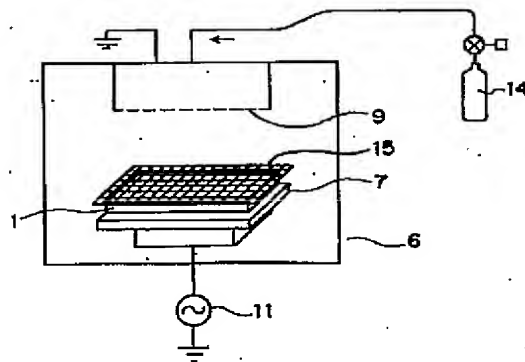
【図5】



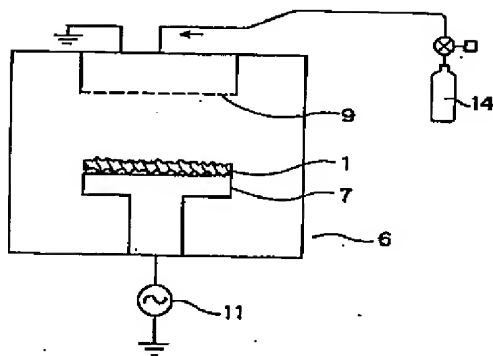
【図7】



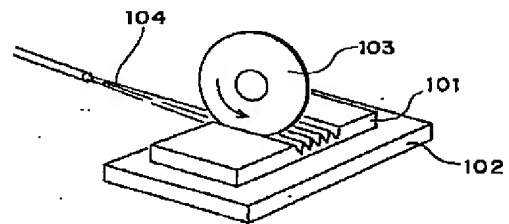
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 濱本 哲  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 川間 吉竜  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA03 CB21 CB22 GA04 GA14